

## モデル反応系における不連続転移

Discontinuous transitions in a model chemical reaction system

森田 真\*・岩元 敏\*・妹尾 学\*

Makoto MORITA, Kazutoshi IWAMOTO and Manabu SENO

## 1. はじめに

前報<sup>1)</sup>で、倍周期分岐を経ないで結合複合振動から分岐が起こるときには間欠性のカオス振動が現れること、その転移は不連続と見なせるほど急激であることを示した。この転移は連続、不連続ともに可能であろう。

本報告では、倍周期分岐が生じる領域で確認された不連続転移について報告する。不連続転移が生じる領域では、ヒステシス現象が認められる。ここで報告するのは、二重周期性 (Birhythmicity) と呼ばれている現象で

ある。さらに、典型的な倍周期分岐が認められたので、Belousov-Zhabotinskii (B-Z) 反応で実験的に見いだされている倍周期分岐との比較を行った。

## 2. 倍周期分岐

前報<sup>2)</sup>で複合振動  $\pi(2)$  から結合複合振動  $\pi(2)\pi(1)$  への分岐構造を示した。さらに  $\pi(1)$  までの分岐を示したのが図1、図2である。図1は  $\pi(2)\pi(1)$  から結合複合振動  $[\pi(2)][\pi(1)]^2$  への分岐構造、図2はさらに  $\pi$

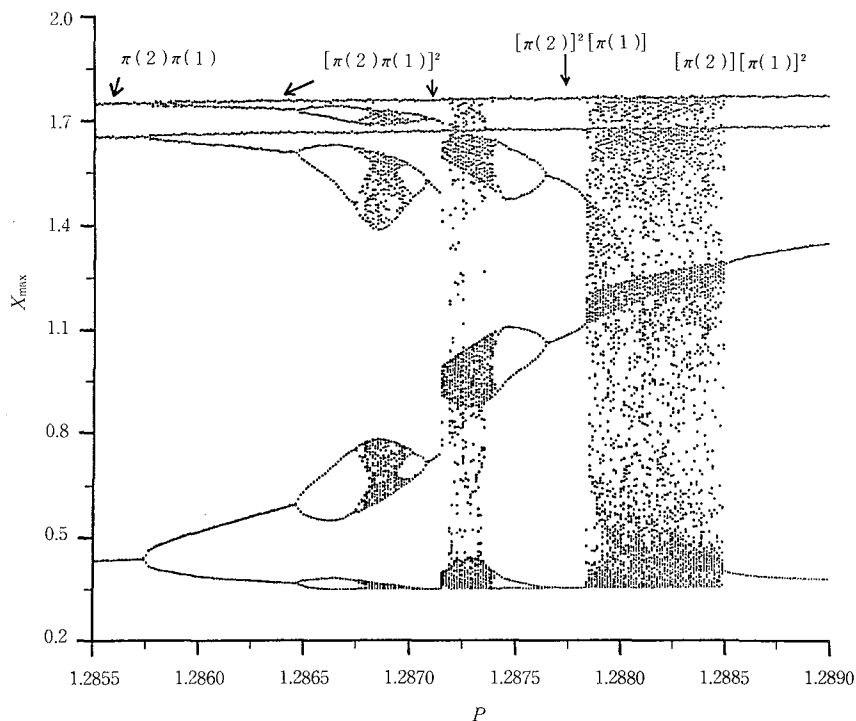


図1  $\pi(2)\pi(1)$  から  $[\pi(2)][\pi(1)]^2$  への分岐構造  $P=1.2871$  近傍で点の分布が不連続に変化する

\*東京大学生産技術研究所 第4部

研 究 速 報

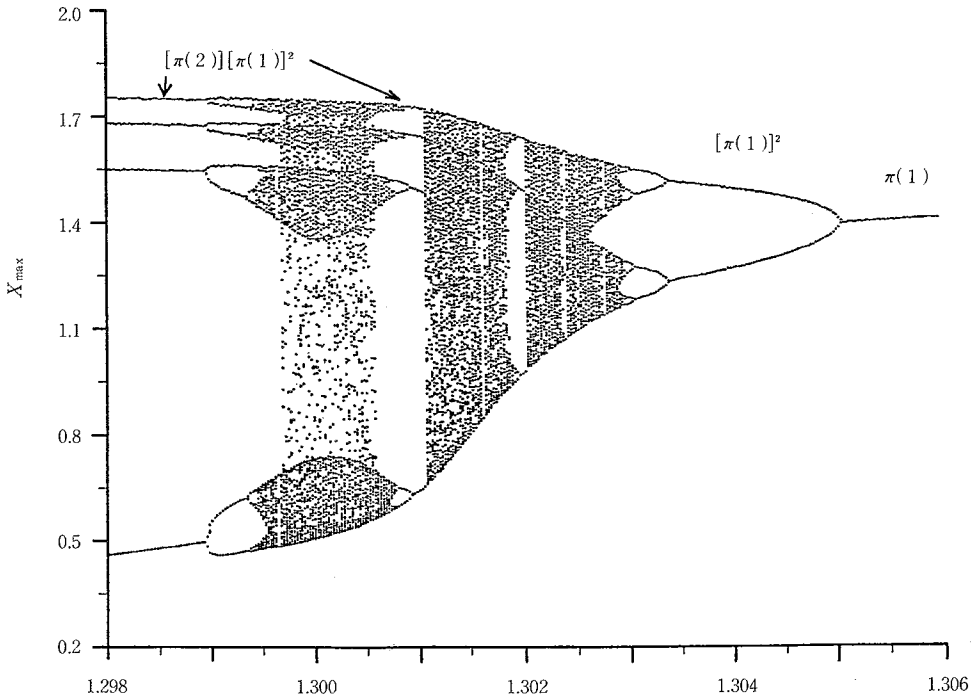


図2  $[\pi(2)][\pi(1)]^2$ から $\pi(1)$ への分岐構造  $\pi(1)$ の倍周期分岐が認められ、また、6, 5, 3周期振動が窓として現れている

(1)に至る分岐構造を示している。図1, 図2で横軸のスケールが異なることに注意してほしい。図2に倍周期分岐が示されている。 $\pi(1)$ の倍周期分岐は重要である。なぜなら、B-Z反応で倍周期分岐が実験的に認められているのはこの場合のみだからである。図3にSimoyiら<sup>3)</sup>の実験結果を示す。彼らは反応中間体の臭化物イオン濃度変化を臭化物選択性電極の電位変化として検出しており、反応の振動は電極電位の振動として図示されている。反応条件を少しずつ変化させることにより $\pi(1)$ から2周期振動 $[\pi(1)]^2$ 、4周期振動 $[\pi(1)]^4$ と分岐していくことが確認された。彼らは、さらに6, 5, 3周期振動も見いだしている。

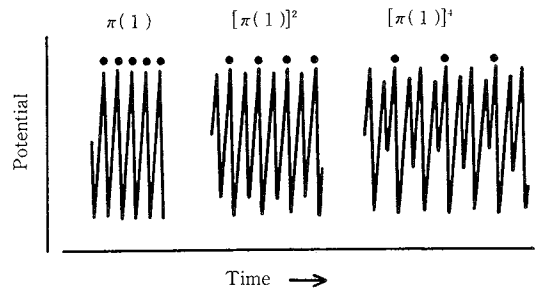


図3 Belousov-Zhabotinkii反応で見いだされた $\pi(1)$ の倍周期分岐<sup>3)</sup>  
縦軸は、臭化物選択性電極の電位変化を示す  
黒丸は、一周期を示す

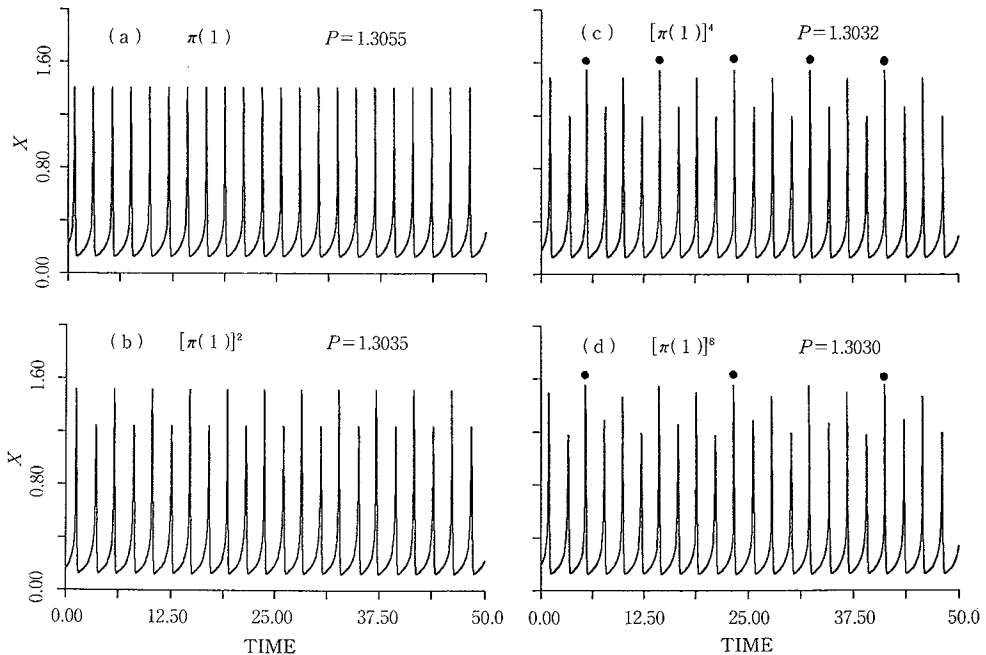
図4に図2に示した振動の形状変化を示す。ある振動が不安定になり周期が増加する変化を示すとき、周期は2倍、4倍、8倍、16倍と2<sup>n</sup>倍で増加する。この現象は、振動が生じるメカニズムには無関係に起こる。それゆえUniversal sequenceと呼ばれている。図2には、6, 5, 3周期振動が窓として明確に認められ、これらの振動がかなり広い領域において生じることがわかる。このため、Simoyiたちの実験でもこれらの振動が見つけたのであろう。

コントロール・パラメーターPの値から式(1)の $\delta_n$ を計算すると、 $n$ が無限大の極限で普遍量 $\delta=4.6692\cdots$ となることを示した<sup>4)</sup>。

$$\delta_n = \frac{P_n - P_{n-1}}{P_{n+1} - P_n}$$

$\delta$ 値はFeigenbaum定数と呼ばれている。図2の例では、 $P_1=1.305073\cdots$ ,  $P_2=1.303389\cdots$ ,  $P_3=1.303060\cdots$ ,  $P_4=1.302989\cdots$ ,  $P_5=1.302974\cdots$ であり、 $n > 5$ の決定は困難であった。これから $\delta_2=5.1\cdots$ ,  $\delta_3=4.6\cdots$ ,  $\delta_4=$

Feigenbaumは、倍周期分岐において、分岐点における

図4 図2に示された $\pi(1)$ の2<sup>nd</sup>周期振動

4.7...であり、Feigenbaum定数に収れんすることが確かめられた。

### 3. 不連続転移

図1において $P=1.2871$ 近傍で点の分布が急激に変化している。この領域を $P$ の変化の方向を変えて調べると、図5に示すように分岐構造が異なってくる。これはヒステリシス現象であり、このとき、二つの振動の間の転移は不連続である。ヒステリシスの範囲では二つの振動が存在可能であり、どちらか一方が出現する。この現象は二重周期性 (Birhythmicity) と呼ばれている。これまで報告されてきた二重周期性の例と異なる点は、倍周期分岐が同時に起こっていることである。ヒステリシスも転移現象の一種であり、二つの転移現象が同時に起こっていることとなる。

倍周期分岐を含まない二重周期性は、実験的にも見つけられており、またモデル反応系を用いた研究が数多く報告されてきた<sup>5)</sup>。これらの結果によると、二つの安定な閉軌道をつなぐように不安定な閉軌道が存在し、振幅の変化として見ると連続である。ところが図5を詳細に調べてみると、 $P$ が大きくなる方向に変化していくときは $\pi(2)\pi(1)$ の倍周期振動 $[\pi(2)\pi(1)]^2$ が転移直前の振動であり、 $P$ が小さくなる方向に変化していくときは $[\pi(2)]^2\pi(1)$ が転移直前の振動である。すなわち振動状態が異なる。図6にそれぞれの振動を示した。これま

での研究では、このように異なる振動の間には間欠性カオス振動が見いだされてきた。この例でも不安定な間欠性カオス振動が存在し、二つの振動状態は連結していると予想される。しかし、この間欠性カオス振動は不安定のため、観察されない。

ここで示してきた転移については次の二点が重要であろう。すなわち、1)異なる振動への突然の転移が起こることを示した。また、この転移では、一方の振動が倍周期分岐を起こし、かなり長周期の振動となっている。もし倍周期分岐が無限に起こっていればカオス振動であり、ここで得られた結果は、2)カオス振動を含む二重周期性の可能性を示唆している。このとき、通常の振動状態からカオス振動へ突然の不連続転移が起こるはずである。しかもこの時のカオス振動は前報<sup>1)</sup>で見えてきたような間欠性カオスではない。 (1988年7月15日受理)

### 参考文献

- 1) 森田 真, 岩元和敏, 妹尾 学 生産研究, 40, 392 (1988).
- 2) 森田 真, 岩元和敏, 妹尾 学 生産研究, 40, 334 (1988).
- 3) R.H. Simoyi, A. Wolf and H.L. Swinney Phys. Rev. Lett., 49, 245 (1982).
- 4) M.J. Feigenbaum Physica 7D, 16 (1983).
- 5) たとえばI.R. Epstein J. Phys. Chem., 88, 187 (1984); K. Iwamoto and M. Seno Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 669 (1981).

研究速報

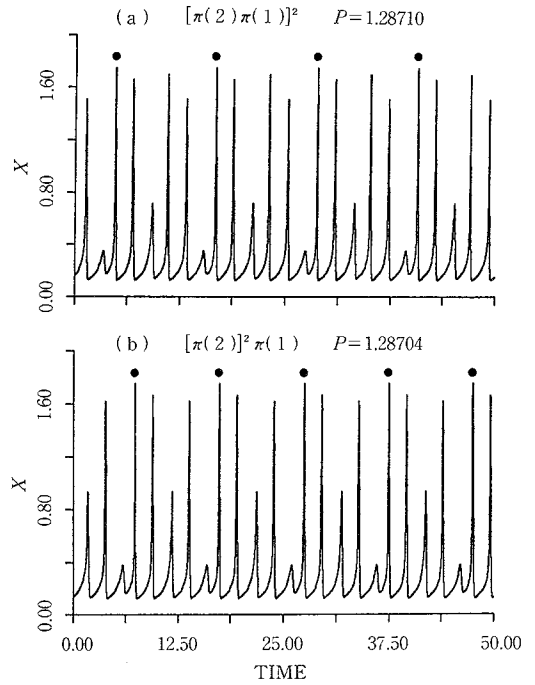
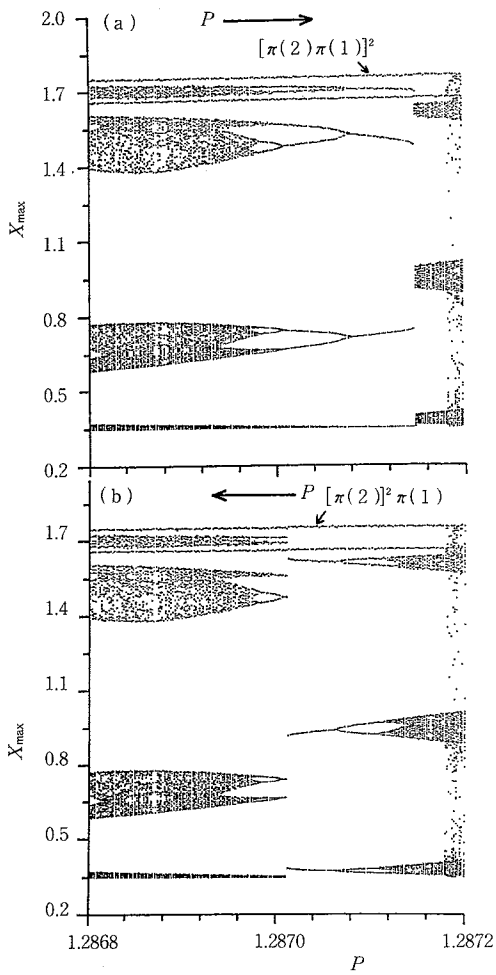


図6 図5の矢印で示された位置での振動  
 一周期を構成する振動の数が異なることに注意

図5 図1に示された $P=1.28714$ 近傍の分岐構造  
 (a) $P$ を増大の方向に変化, (b) $P$ を減少の方向に変化した時の分岐構造. 転移点直前の振動は異なる